

# 中華民國第 53 屆中小學科學展覽會

## 作品說明書

---

高中組 生活與應用科學科

第三名

040809

鈦鐵磁性複合材料去除有機物之探討

學校名稱：國立臺南第一高級中學

作者：  高二 邵冠鈞  高二 鄭丞凱  高二 蔡詠丞	指導老師：  陳立偉  張怡婷
---	-----------------------------

關鍵詞：二氧化鈦、四氧化三鐵、複合材料

## 摘要

在本次研究中，我們以共沉澱法<sup>[6]</sup>將奈米鐵粒子( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )結合二氧化鈦奈米管( $\text{TiO}_2$ -nanotube, TNT)，形成奈米管奈米鐵粒子複合材料( $\text{TiO}_2$ -nanotube- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , TNTF)。這樣一來，TNTF除了具有TNT的吸附、光降解的效果，同時也擁有磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的可回收性。

首先，我們以不同毫克數的TNT吸附亞甲藍，訂出實驗所需TNT的適當毫克數，再測試 $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$ ：TNT不同比例的光降解能力，和觀察磁性強度，依照反應現象找出較恰當的比例。另外，我們也比較TNTF、TNT、 $\text{TiO}_2$ (P25)對亞甲藍的吸附、光降解的效果。

研究過程中發現，9 mg是比較適合實驗進行之條件，並不會因其過強的物理吸附而無法觀測光降解現象。在 $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}:\text{TNT}$ 方面，發現2：1：10的比例較佳，因其吸附力是TNT的2倍， $\text{TiO}_2$ (P25)的三十倍，降解力也比TNT和 $\text{TiO}_2$ (P25)強。TNTF更具有不需過濾器即可回收的優點。

### Abstract

In this study ,the nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  particles were combined with  $\text{TiO}_2$ -nanotube (TNT) by means of Co-precipitation to form a new compound ( $\text{TiO}_2$ -nanotube- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , TNTF) .As a resault ,TNTF acquires not only the ability of adsorption and photodegradation but the magnetic property of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ,and thus the ability of recycling objective.

First of all ,to find the exact amount of TNT needed to achieve the best resault ,different milligrams of TNT was used to absorb the Methylene Blue ,testing its ability of disgradation under UV with different ratios of  $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}:\text{TNT}$  and its magnetic magnitude to find the best ratio .Furthermore ,also campared are TNT ,TNTF and  $\text{TiO}_2$ (P25) in terms of their influence on adsorption and photodegradation.

The study shows that 9 milligrams is the most suitable for this experiment . The best ratio of  $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}:\text{TNT}$  is 2:1:10 .Because of its ability of adsorption is twice than TNT ,thirty times than  $\text{TiO}_2$ (P25) and its ability of photodegradation under ultraviolet is superior to TNT and  $\text{TiO}_2$ (P25) .And TNTF has the advantage of not needing any filter for recycling TNTF.

## 壹、研究動機

高一的化學選修課-化學與化工，得知二氧化鈦是種光觸媒，具有除臭、除霧、殺菌等功效。由文獻已知，在照紫外線的狀況下能分解有機物質。研究<sup>[1,2]</sup>中發現，將二氧化鈦(P25)製成二氧化鈦奈米管後，比表面積上升，進而增加光降解有機物質的速率。

而二氧化鈦奈米管在光催化的研究上常使用懸浮法以及燒結法<sup>[3]</sup>。懸浮法擁有接觸面積大、光催化效果好之特性，但卻無法回收；燒結法雖然可重複使用，但二氧化鈦與溶液的接觸面積卻受到侷限。因此本研究開發一個新穎性之複合材料，將二氧化鈦奈米管結合具有磁性的奈米氧化鐵( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )，使其同時具有降解效果及可回收之特性。

## 貳、研究目的

- 一、建立亞甲藍 濃度-吸收度 檢量線
- 二、 $\text{TiO}_2$ -nanotube 的製作、亞甲藍對 $\text{TiO}_2$ -nanotube 的吸附效應、光降解亞甲藍的效果、探討溫度對 $\text{TiO}_2$ 光降解反應的影響
- 三、 $\text{TiO}_2$ -nanotube- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的製作、以 $\text{TiO}_2$ -nanotube- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  對亞甲藍的吸附和光降解訂出較佳的混合比例，也計算 $\text{TiO}_2$ -nanotube- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的產率和回收率
- 四、市售 $\text{TiO}_2$ (P25)、 $\text{TiO}_2$ -nanotube 和 $\text{TiO}_2$ -nanotube- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  對亞甲藍吸附、光降解速率之比較
- 五、 $\text{TiO}_2$ -nanotube- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  去除亞甲藍的色度探討

## 參、研究設備及器材

### 一、藥品

- (一)亞甲藍(島久藥品株式會社)
- (二)二氧化鈦(SIGMA-ALDRICH LABORCHEMIKALIEN GMBH CAS-Nr 3463-67-7)
- (三)鹽酸、氫氧化鈉、蒸餾水、氯化鐵、硫酸亞鐵

### 二、器材

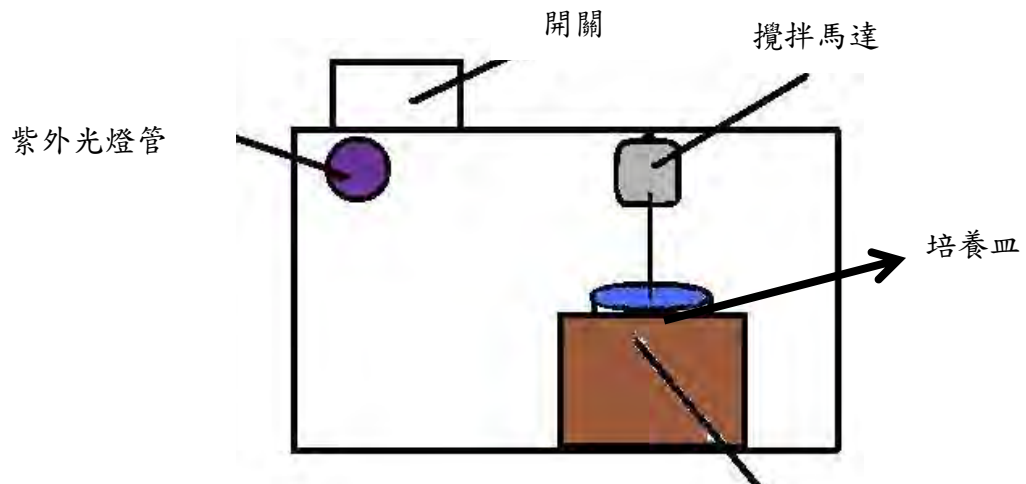
- (一)紫外燈管二支(SANKYO DENKI G10T8, 10W, 波長330 nm)
- (二)自製攪拌馬達
- (三)黑壓克力箱(內徑35×35×40)×2
- (四)鐵氟龍壓力鍋
- (五)容量瓶(250 mL)、燒杯、培養皿
- (六)移液管(5mL、10mL)、安全吸球
- (七)濾頭(Chrom Tech: pore size: 0.22um)

### 三、設備

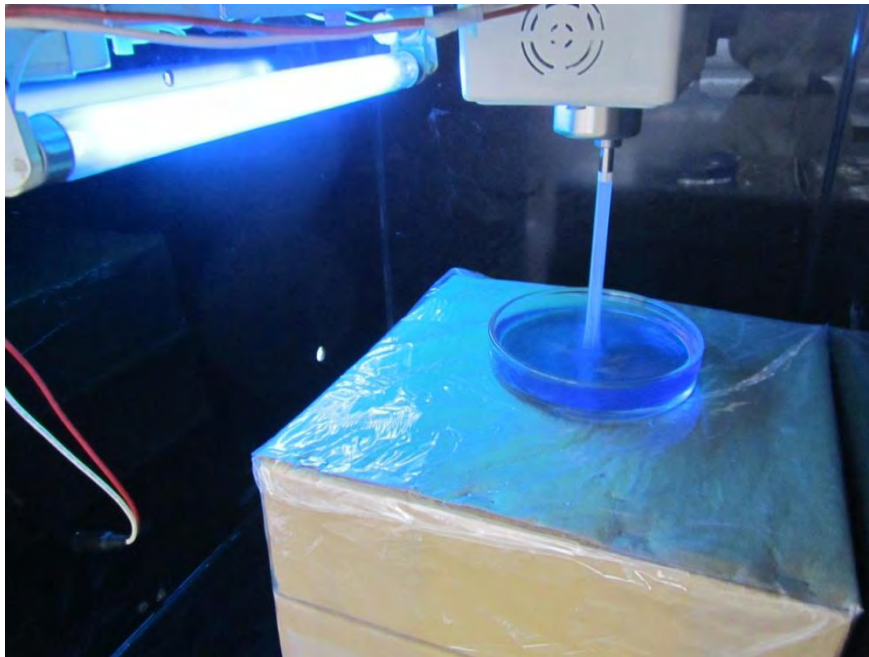
- (一)可見光紫外光譜儀(日力 2900)
- (二)離心機
- (三)抽氣過濾機、烘箱
- (四)pH計

#### 四、實驗裝置

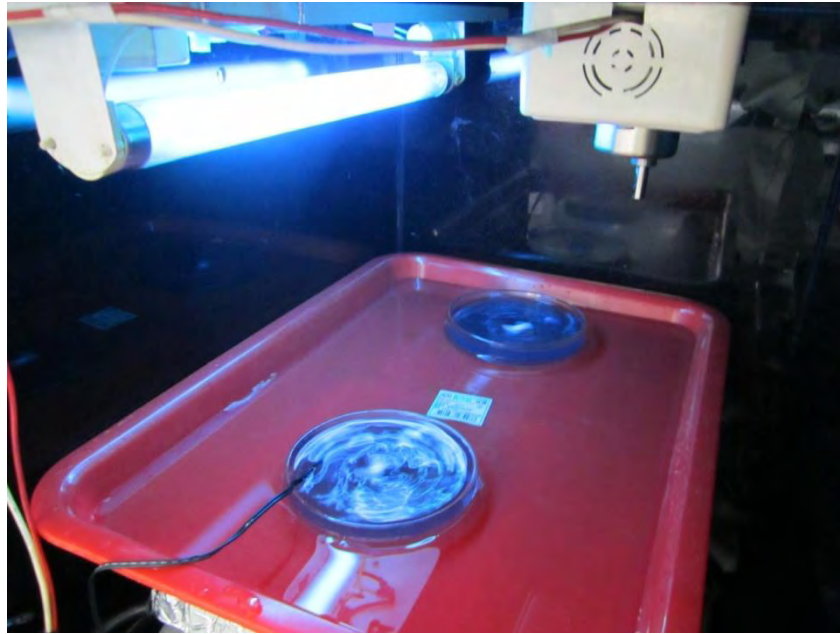
##### (一)實驗裝置圖



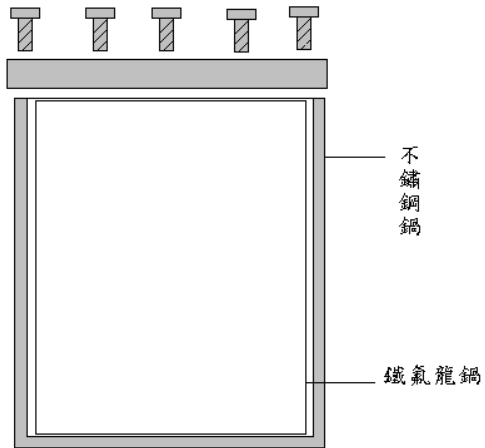
圖一 實驗裝置( $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ ) 木箱



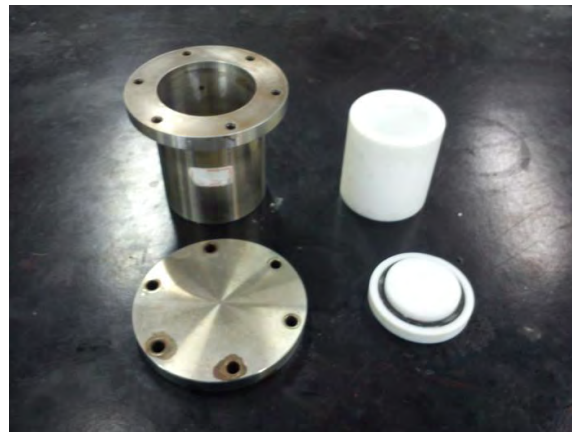
圖二 反應裝置圖(內部)



圖三 恆溫裝置(水域)



圖四 水熱法使用之不鏽鋼坩鍋(示意圖)



圖五 水熱法使用之不鏽鋼坩鍋

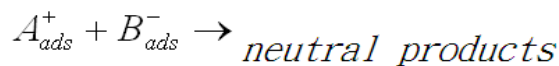
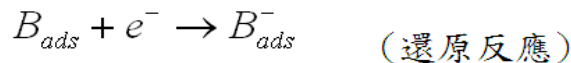
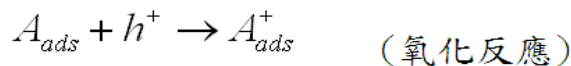
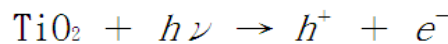
## 肆、研究過程與方法

### 一、原理

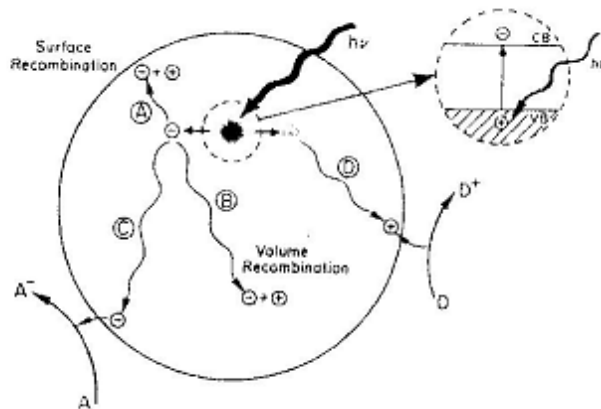
#### (一) 二氧化鈦<sup>[1]</sup>

光觸媒中以二氧化鈦(TiO<sub>2</sub>)最常見，TiO<sub>2</sub> 光觸媒具有半導體材料特性以及無毒特性，所以在生活上應用很廣。TiO<sub>2</sub> 具有價帶及導電帶，兩能帶間具有帶隙(E<sub>g</sub>)，位於價帶中之電子不易移動，但電子若在導電帶中則可自由移動，因此當有足夠的能量克服帶隙使電子提升至導電帶，可使半導體具有導電能力。TiO<sub>2</sub> 是一種n 型半導體，查表得知帶隙能量E<sub>g</sub> 是3.0~3.2eV，TiO<sub>2</sub> 當受到能量大於E<sub>g</sub> 的光照射時，價帶上的電子激發到傳導帶上，電子能在晶格中自由移動。相對地，價帶電子被激發後留下一電子缺陷或稱電洞(h<sup>+</sup>)，電洞亦可因填補電子缺陷而遷移。

當電洞聚集於半導體表面時，因其對電子具有強烈親和力，當作氧化劑而在導電帶的電子聚集於半導體表面時，則當作還原劑。所以產生電子(e<sup>-</sup>)—電洞(h<sup>+</sup>)對遷移至TiO<sub>2</sub> 表面時與表面吸附O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 等發生氧化或還原反應產生O<sub>2</sub><sup>-</sup>、OH 等自由基，這些自由基進一步分解水溶液中有機物，使得有機物分解成H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub> 或其他小分子等。



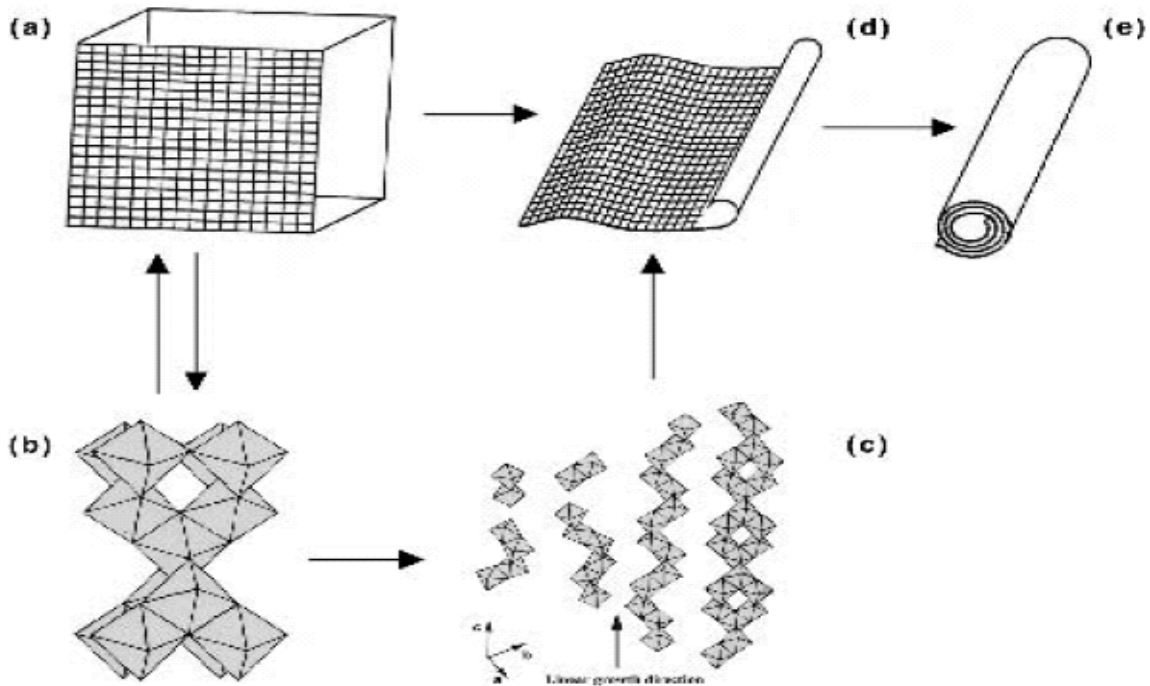
文獻中顯示懸浮系統中影響光分解反應的因素大致包含污染物之初濃度、光強度、光觸媒之劑量…等。近期的 TiO<sub>2</sub> 研究主要在提升光分解的效能，文獻中顯示利用水熱合成法可以將市售的TiO<sub>2</sub>(P25)轉變成TiO<sub>2</sub> 奈米管，使光分解有機物的效率得以提升。



圖五 TiO<sub>2</sub> 表面發生氧化還原示意圖

## (二) 二氧化鈦奈米管<sup>[2]</sup>

根據文獻水熱法、共沉澱法、溶膠凝膠法皆能製備奈米管，其中水熱法因純度高、團聚少、粒徑分布窄且成本低、環境污染少等優點，故本實驗採此法製備。當市售二氧化鈦(P25)在NaOH 強鹼及高溫環境下進行水熱處理後，會形成 $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。經過鹽酸清洗抽氣過濾， $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  中的鈉離子將會被氫離子所取代，並同時捲成奈米管。



圖六<sup>[1]</sup> (a) anatase 相的結晶結構 (b) anatase 相的八面體結構 (c) anatase 相的八面體經水熱處理形成吸附有氫氧基的八面體，並以 sharing-edge 方式組成 zig-zag 結構 (d) 八面體沿著 anatase 相的 [100] 的方向成長，並形成 anatase 相 [001] 方向的平板 (e) 平板的吸附物質被酸洗所帶走而捲成 anatase 相二氧化鈦奈米管。

## (三) 二氧化鈦奈米管摻入奈米氧化鐵粒子

由於共沉澱法成本低、操作簡單、易於放大量產及可製備複雜的化合物且可避免引入對材料性能不利的有害雜質，生成的粉末具有較高的化學均勻性，粒度較細，顆粒尺寸分佈較窄且具有一定形貌，所以，我們採此法製備。

反應化學式為：



我們先預算  $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} : \text{TiO}_2\text{-nanotube} = 1:2:10$  (mole) 的比例。先讓  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{TiO}_2\text{-nanotube}$  一起溶在 2M HCl 並置於燒杯中，再以 NaOH 慢慢滴定，形成二氧化鈦奈米管-奈米氧化鐵粒子複合體。

(四) 比爾-朗伯定律(Beer-Lambert Law)

光的吸收度(A)與吸收係數( $\epsilon$ )、光徑長(l)、濃度(c) 三者均呈正比：

$$A = \epsilon l c$$

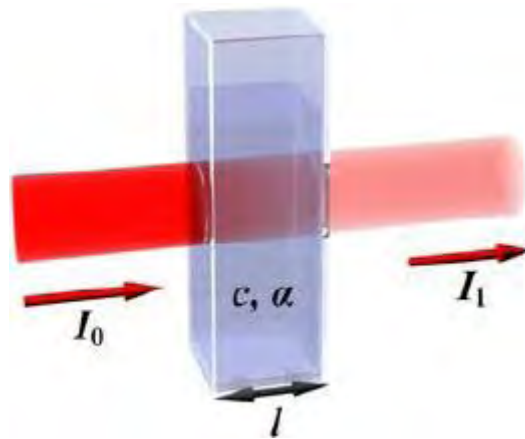
$\epsilon$ ：消光係數 ( $M^{-1}cm^{-1}$ )

l：光徑長 (cm)

c：濃度 (M)

當一束光線照射到一樣品溶液時，部份的光線會被樣品溶液吸收，剩下的光線則穿透樣品溶液，即原本光入射線強度  $I_0$ ，穿透光線強度變為  $I_l$ ，此時光的穿透度  $T$ (Transmittance)，反言之，部份光被樣品吸收，定義光的被吸收度  $A$  為：

$$A = -\log T = -\log \frac{I_l}{I_0}$$



圖十 比爾定律吸收光路徑的示意圖

(五) 真色色度檢測方法—分光光度計法<sup>[11]</sup>

1. 真色是指水樣去除濁度後之顏色。水樣利用分光光度計在 590 nm、540 nm 及 438 nm 三個波長測量透光率，由透光率計算三色激值：

$$X = (T_3 \times 0.1899) + (T_1 \times 0.791)$$

$$Y = T_2$$

$$Z = T_3 \times 1.1835$$

其中：

$T_1$ ：由波長 590 nm 測得之透光率

$T_2$ ：由波長 540 nm 測得之透光率

$T_3$ ：由波長 438 nm 測得之透光率

樣品的三色激值以  $X_s$ 、 $Y_s$ 、 $Z_s$  表示

標準溶液的三色激值以  $X_r$ 、 $Y_r$ 、 $Z_r$  表示

水的三色激值以  $X_c$ 、 $Y_c$ 、 $Z_c$  表示



2. 將三色激值轉換成孟氏轉換值  $V_x$ 、 $V_y$ 、 $V_z$ (查表)：

樣品的孟氏轉換值以  $V_{xs}$ 、 $V_{ys}$ 、 $V_{zs}$  表示

標準溶液的孟氏轉換值以  $V_{xr}$ 、 $V_{yr}$ 、 $V_{zr}$  表示

試劑水的孟氏轉換值以  $V_{xc}$ 、 $V_{yc}$ 、 $V_{zc}$  表示

試劑水的孟氏轉換值以  $V_{xc}$ 、 $V_{yc}$ 、 $V_{zc}$  表示

3. 樣品及標準溶液的 DE 值

$$DE = \{(0.23\Delta V_y)^2 + [\Delta(V_x - V_y)]^2 + [0.4\Delta(V_y - V_z)]^2\}^{1/2}$$

其中：

$$\Delta V_y = V_{ys} - V_{yc}$$

$$\Delta(V_x - V_y) = (V_{xs} - V_{ys}) - (V_{xc} - V_{yc})$$

$$\Delta(V_y - V_z) = (V_{ys} - V_{zs}) - (V_{yc} - V_{zc})$$

4. 將標準溶液的 DE 值，依下式算出標準溶液校正因子  $F_n$

$$F_n = \frac{APHA_n \times b}{DE_n}$$

$APHA_n$ ：標準溶液 n 之色度值

$DE_n$ ：標準溶液 n 之 DE 值

b：樣品槽的光徑值 (cm)

5. 以  $DE_n$  值為 X 軸，校正因子  $F_n$  為 Y 軸繪製標準溶液檢量線圖。

6. 利用標準溶液檢量線圖及樣品 DE 值，求出樣品 F 值，再由下列公式求出樣品真色色度值 (ADMI 值)。

$$\text{真色色度值(ADMI 值)} = \frac{F \times DE}{b}$$

b：樣品槽的光徑值 (cm)

(六) 產率計算

$$\text{產率} = \frac{W_{T-F}}{W_T + W_F}$$

$W_{T-F}$  = TiO<sub>2</sub>-nanotube-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的重量

$W_T$  = TiO<sub>2</sub>-nanotube 的重量

$W_F$  = Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的重量

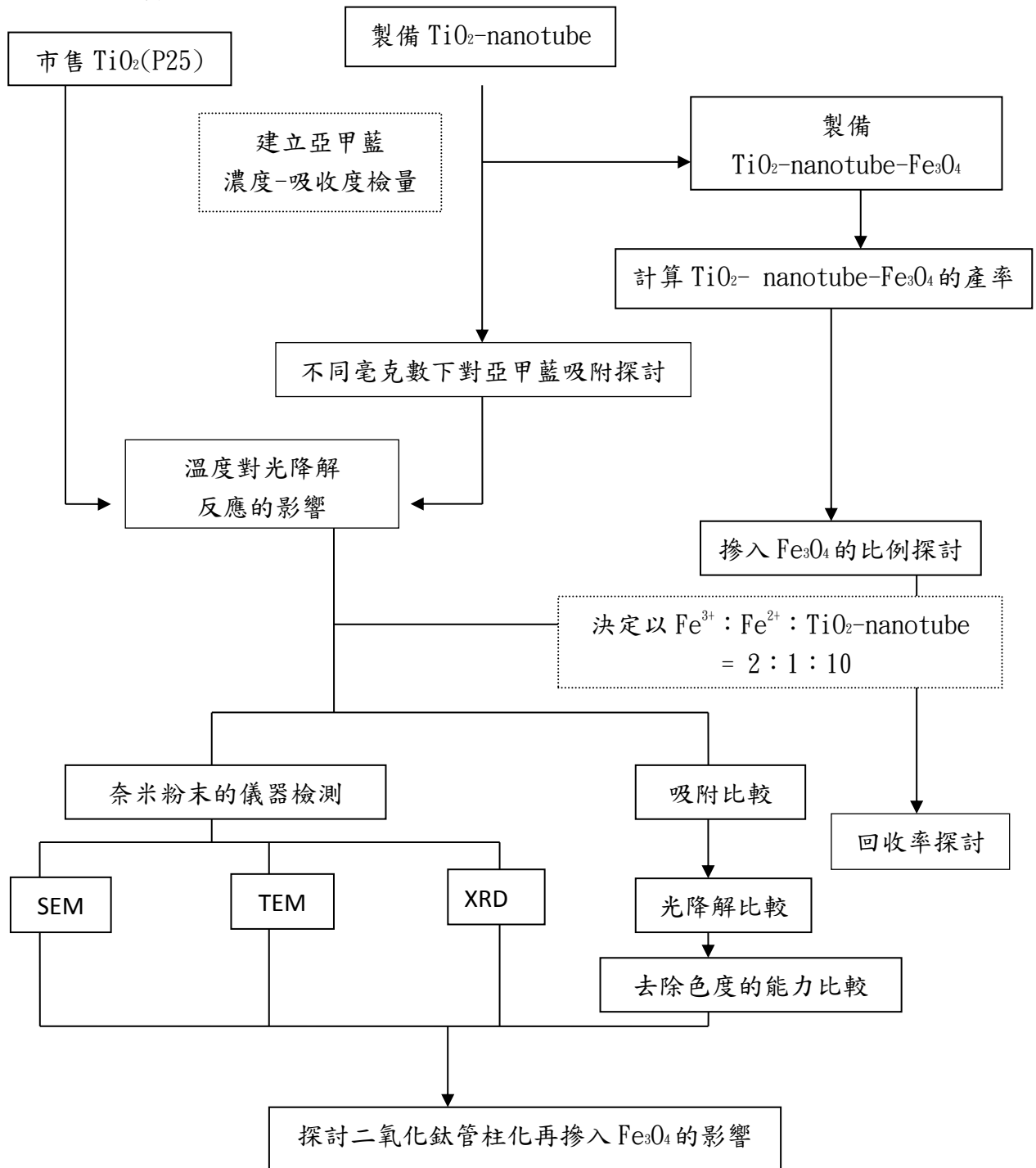
(七) 回收率的計算

$$\text{回收率} = \frac{W_{after}}{W_{before}}$$

$W_{after}$  = 實驗後的重量

$W_{before}$  = 實驗前的重量

(八)實驗流程圖



### 三、實驗步驟

#### (一) 亞甲藍濃度-吸收度檢量線的建立

1. 配製 400 ppm 之亞甲藍母液 250 mL，再取母液加水稀釋成 20 ppm 溶液
2. 利用紫外光-可見光分光儀掃描全光譜，訂出最大吸收峰，記錄該濃度之最大吸收值。
3. 以母液稀釋配成 16、12、8、4 ppm 四種不同的濃度的溶液。
4. 利用 UV-可見光譜儀對四種溶液偵測最大吸收峰之吸收值。
5. 利用數據畫出濃度-吸收值圖並製做檢量線換算公式。

#### (二) $\text{TiO}_2$ -nanotube(TNT)的製備<sup>[1,2]</sup>

1. 取 42 g NaOH 溶入 105 mL 蒸餾水中，加入 3 g  $\text{TiO}_2$  並搖晃 30 分鐘以上。
2. 待均勻混合後，置入鐵氟龍內鍋中，在封入不鏽鋼外鍋中。
3. 把此壓力鍋放進烘箱中，以 130 °C 持溫 24 小時。
4. 取出壓力鍋的沉澱物，並以 0.2 M 鹽酸酸洗沉澱物並攪拌，直到 pH=1.0。
5. 用抽氣過濾法過濾沉澱物，在 72 °C 乾燥 15 小時，即可得到奈米管。

#### (三) $\text{TiO}_2$ -nanotube- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (TNTF)的製備<sup>[4,6,7]</sup>

1. 取 1 個 250 mL 的燒杯內放置 799 mg TNT。
2. 取 2 個 50 mL 的燒杯，內分別放置  $\text{FeCl}_3$  649 mg、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  553 mg 各加入 2M HCl 10 mL 溶解試藥，再倒入裝有 TNT 的燒杯中後攪拌。
3. 滴定 2M NaOH 25 mL，加入蒸餾水清洗三次。
4. 置入烘箱 60°C 直至乾燥，得到  $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}:\text{TNT} = 2:1:5$  的 TNTF。
5. 同上步驟，改變 TNT 的量，完成  $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}:\text{TNT} = 2:1:15$ 、 $2:1:12.5$ 、 $2:1:10$ 、 $2:1:7.5$

#### (四) $\text{TiO}_2$ 的吸附能力測試

1. 取 5 個裝有 20 ppm 70 mL 的培養皿，分別加入 6、12、18、24、30 mg 的 TNT，置入暗箱中持續攪拌。
2. 20 分鐘後，取出各溶液並用濾頭過濾，用紫外光-可見光分光儀測量。
3. 利用紫外光-可見光分光儀對五種溶液偵測最大吸收峰之吸收值，並利用檢量線公式換算成濃度。
4. 利用數據畫出吸附量-  $\text{TiO}_2$  毫克圖，並訂出  $\text{TiO}_2$  的最恰當的量(9 mg)。

#### (五) 找出 $\text{TiO}_2$ -nanotube- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的最佳比例

1. 精秤 9 mg TNTF ( $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}:\text{TiO}_2\text{-nanotube} = 2:1:5$ )於培養皿中，再倒入亞甲藍 17 ppm 70 mL。
2. 放入暗箱攪拌 2 分 30 秒後，啟動裝置。
3. 20 分鐘後，利用磁鐵吸住 TNTF 抽取上清液，用紫外光-可見光分光儀測量。
4. 固定  $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$  的比例，透過改變不同的 TNT 獲得不同鈦鐵比例
5. 選取具有吸附、光降解、磁性程度較好的比例作為日後實驗的對象。

(六)不同試藥對亞甲藍吸附比較

1. 取 9 mg TNT 置於培養皿中。
2. 加入 17 ppm 70 mL 並置入反應器中，反應 20 分鐘後，以濾頭過濾溶液，以紫外光-可見光分光儀測量並利用檢量線換算成濃度。
3. 將試藥換成 32 mg  $\text{TiO}_2(\text{P25})$ 、11.6 mg TNTF 重複 2、3 步驟，獲得不同試藥對亞甲藍的吸附數據。

(七)不同試藥對亞甲藍光降解比較

1. 取 9 mg TNT 置於培養皿中。
2. 加入 17 ppm 70 mL 並置入反應器中，開啟紫外光燈，反應 20 分鐘後，以濾頭過濾溶液，以紫外光-可見光分光儀測量並利用檢量線換算成濃度。
3. 將試藥換成 32 mg  $\text{TiO}_2(\text{P25})$ 、11.6 mg TNTF 重複 2、3 步驟，獲得不同試藥對亞甲藍的吸附數據。

(八)TNTF 去除亞甲藍的色度探討<sup>[11]</sup>

1. 精秤 0.1246 g 氯鉑酸鉀和 0.1 g 晶狀的氯化亞鈷，加入少許水溶解後，再加入濃鹽酸 10 mL，並定容置 100 mL，形成 500(ADMI, clor unit)的母液。
2. 將母液加水稀釋成 400、300、200、100 ADMI
3. 以紫外光-可見光分光儀測定以上五種溶液在 438、540、590 nm 所對應到的穿透度值，再帶入公式(見原理(五))作成真色色度檢量線。
4. 算出 4、8、12、16、20 ppm 亞甲藍所對應的色度值，做出亞甲藍濃度-色度的減量線。
5. 將 TNTF 光降解亞甲藍的數據(每 2 分鐘測定一次)轉換成色度，找出哪個時間點已經符合環檢標準。

(九)不同溫度下對  $\text{TiO}_2$  反應的影響

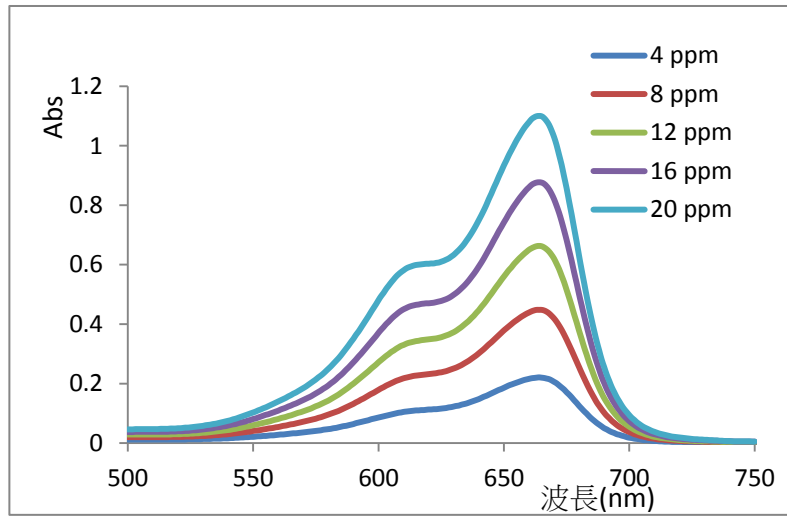
1. 取 1 個培養皿，加入 17 ppm 70 mL 亞甲藍，置入暗箱內，電磁加熱攪拌器上，以水域的方式恆定系統  $16^\circ\text{C}$ ，加入適當毫克數的  $\text{TiO}_2$  於培養皿內，加入磁石，2 分 30 秒後，啟動裝置。
2. 20 分鐘後抽取培養皿內溶液，濾頭過濾後，以紫外光-可見光分光儀測量，並利用檢量線換算成濃度。
3. 重複以上步驟，透過改變水域與亞甲藍溫度，獲得 20、24、 $28^\circ\text{C}$  的數據。

(十)回收率探討

1. 實驗後，以強力磁鐵吸住裝有  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$  的培養皿，去除上清液，置入烘箱。
2. 乾燥後秤其重量/初始重量 得到回收率。

## 伍、實驗結果與討論

- 一、本實驗使用UV2009進行亞甲藍濃度偵測，因為亞甲藍有顏色，所以先進行 750~400nm 的全光譜掃描，獲得吸收光譜如下圖所示：



圖七 亞甲藍750-500 nm全光譜圖

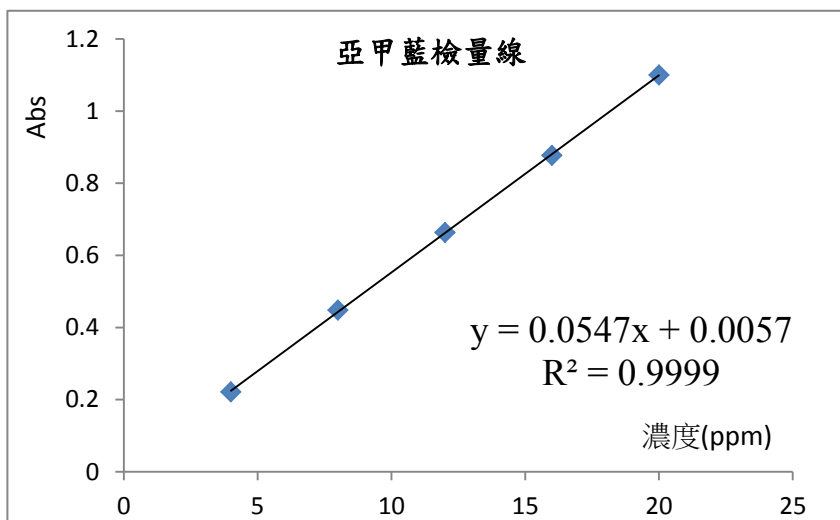
討論：由此圖判斷得知其最大吸收峰大約位於664nm，因此我們日後的實驗都將以最高峰之數值為偵測點。

- 二、檢量線的建立：

利用比爾-伯朗定律，當配制不同濃度進行吸收值偵測，所得檢量線如下圖所示，獲得本實驗之吸收值與濃度的線性公式：

$$\text{吸收值(Abs)} = 0.0547[\text{亞甲藍}] (\text{ppm}) + 0.0057 \quad R^2 = 0.9999$$

以下的濃度分析均以此方法獲得。



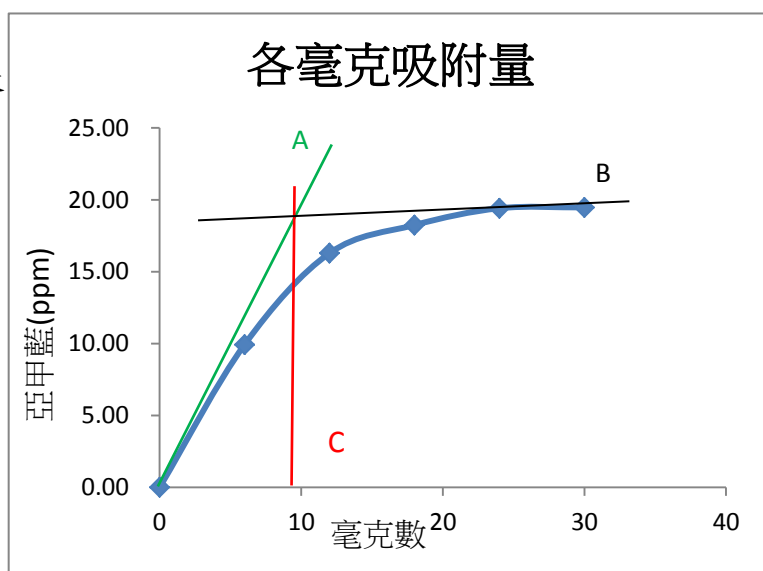
圖八 亞甲藍檢量線

### 三、毫克數探討

TiO<sub>2</sub>-nanotube 是孔洞性材質，所以具有物理吸附力，由於吸附力太強，所以我們以 20 ppm 亞甲藍 70 mL，不同克數對相同時間畫出一條物理吸附線，以訂出適當的 TiO<sub>2</sub>-nanotube 毫克數。

表一 不同 TiO<sub>2</sub>-nanotube 毫克數  
在 20 ppm 70 mL 亞甲藍  
吸附的程度

毫克數	吸附量
0	0
6	9.93
12	16.29
18	18.24
24	19.41
30	19.47



圖九 不同毫克數的TiO<sub>2</sub>-nanotube的吸附量

A線：初始吸附切線

B線：吸附飽和線

C線：A、B兩線相交的點所對應的毫克數

討論：在C線的左邊，吸附量隨著TiO<sub>2</sub>-nanotube的毫克數提高而快速增加；在C線的右側，已趨於飽和，所以我們取A、B兩線相交的點所對應的毫克數，9 mg，為日後實驗的重量，這樣我們可以用最少的毫克數，來達到最大的吸附量，既可以有效吸附，也不會造成藥品浪費。

### 四、溫度對反應的影響

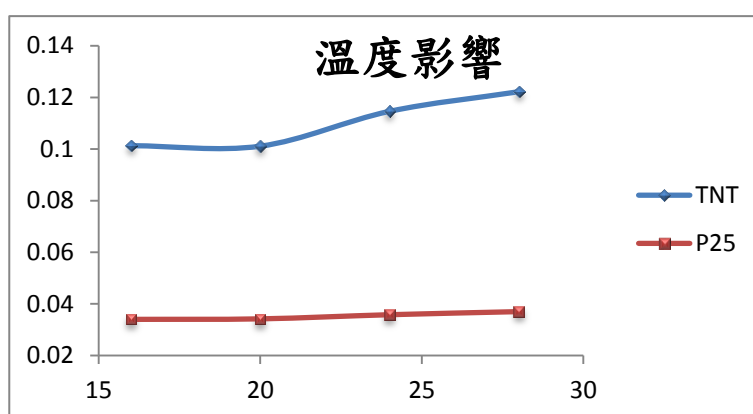
文獻<sup>[1,2,12]</sup>中提到溫度的高低會影響反應的快慢，因此我們以TiO<sub>2</sub>-nanotube(TNT)和TiO<sub>2</sub>(P25)來探討影響的趨勢。

表二 單位毫克數TNT在不同溫度下，20分鐘後平均光降解亞甲藍毫克數之探討

溫度(°C)	起始濃度 (ppm)°C	20min 後濃度(ppm)	TiO <sub>2</sub> 毫克數	亞甲藍降解量 (ppm)	在 20 分鐘後, 對亞甲藍單位毫克降解量(mg)
16	17.14	4.12	9	13.02	0.1013
20	17.14	4.14	9	13	0.1011
24	17.14	2.4	9	14.74	0.1146
28	17.14	1.43	9	15.71	0.1222

表三 單位毫克數TiO<sub>2</sub>(P25)在不同溫度下，20分鐘後平均光降解亞甲藍毫克數之探討

溫度(°C)	起始濃度 (ppm)	20min 後濃度 (ppm)	TiO <sub>2</sub> 毫克數	亞甲藍降解量 (ppm)	試藥在 20 分鐘後, 對亞甲藍單位毫克降解量(mg)
16	17.14	1.6	32	15.54	0.0340
20	17.14	1.52	32	15.62	0.0342
24	17.14	0.79	32	16.35	0.0358
28	17.14	0.21	32	16.93	0.0370



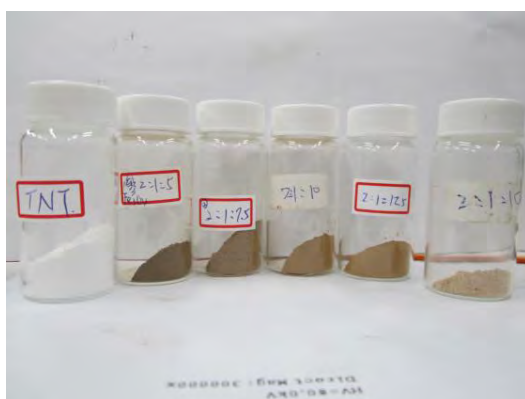
圖十 溫度對光降解反應的影響

討論：由圖十可知，溫度對TiO<sub>2</sub>-nanotube的影響比市售二氧化鈦(P25)還激烈

### 五、摻入Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的比例比較

我們以Fe<sup>3+</sup> : Fe<sup>2+</sup> : TiO<sub>2</sub>-nanotube = 2 : 1 : 15 、 2 : 1 : 12.5 、 2 : 1 : 10 、 2 : 1 : 7.5 、 2 : 1 : 5這三個比例來探討哪個比例較具磁性，且其吸附與光降解力和TiO<sub>2</sub>-nanotube比照下，也具有一定的效能。

#### (一)磁性複合材料








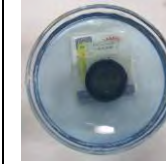






圖十一 不同比例的試藥



圖十二 試藥的磁性





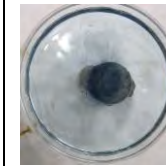
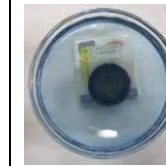






(二) 吸附能力比較

表四 不同比例的 TiO<sub>2</sub> 磁性複合材料，經過 20 分鐘後，吸附有機物的情形

起始情況	20分鐘後					
	無摻雜 (對照組)	02:01:15	02:01:12.5	02:01:10	02:01:7.5	02:01:05
						
						

(三) 光降解能力比較

表五 不同比例的 TiO<sub>2</sub> 磁性複合材料，經過 20 分鐘後，光降解有機物的情形

起始情況	20分鐘後					
	無摻雜 (對照組)	02:01:15	02:01:12.5	02:01:10	02:01:7.5	02:01:05
						
						

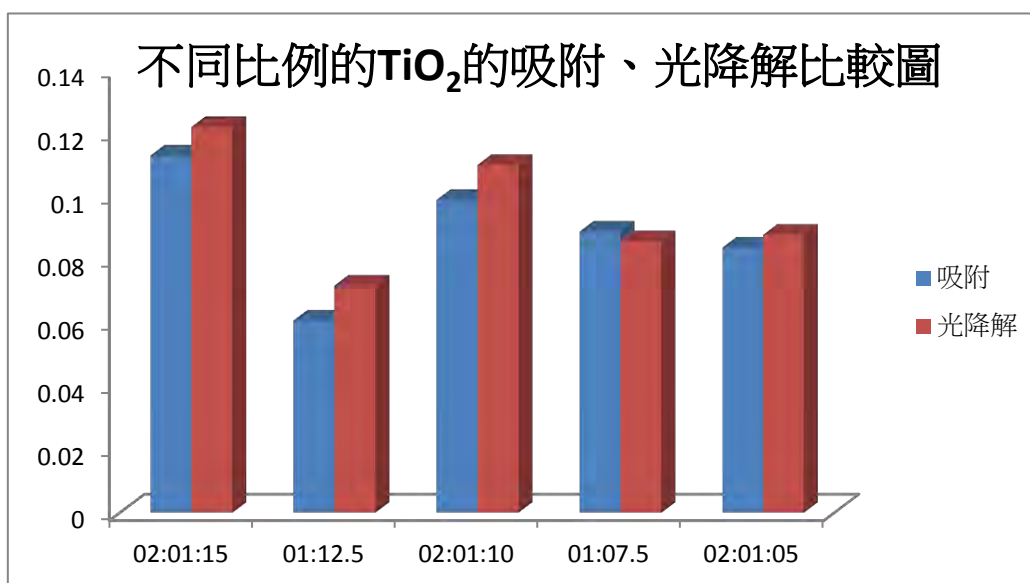
表六 摻入不同比例的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 下的吸附效果

Fe <sup>3+</sup> : Fe <sup>2+</sup> : TNT	起始濃度 (ppm)	20min 後濃 度(ppm)	TNTF 毫克數	亞甲藍 吸附量 (ppm)	試藥在 20 分鐘後, 對亞甲藍 單位毫克吸附量 (mg)
02:01:15	17.14	2.56	9	14.58	0.113
02:01:12.5	17.14	9.26	9	7.88	0.061
02:01:10	17.14	4.34	9	12.8	0.099
02:01:7.5	17.14	5.64	9	11.5	0.089
02:01:05	17.14	6.24	9	10.90	0.084



表七 摻入不同比例的 $Fe_3O_4$ 下的光降解效果

$Fe^{3+} : Fe^{2+} : TNT$	起始濃度 (ppm)	20min 後濃度(ppm)	TNTF 毫克數	亞甲藍降解量 (ppm)	試藥在 20 分鐘後, 對亞甲藍單位毫克降解量 (mg)
02:01:15	17.14	1.45	9	15.69	0.122
02:01:12.5	17.14	7.92	9	9.22	0.072
02:01:10	17.14	3.3	9	13.84	0.11
02:01:7.5	17.14	6.13	9	11.01	0.086
02:01:05	17.14	5.87	9	11.27	0.088

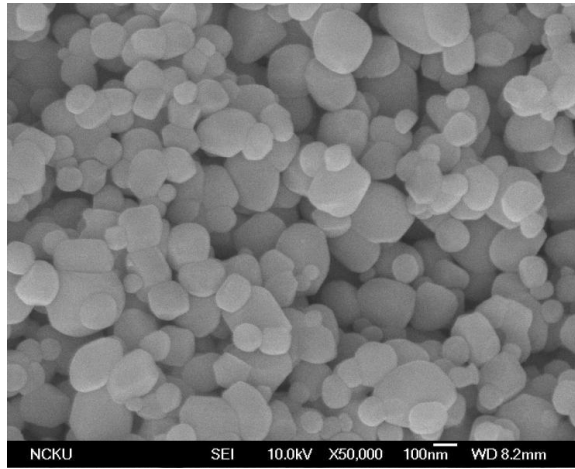


圖十三 不同比的 $TiO_2$ 的吸附、光降解比較圖

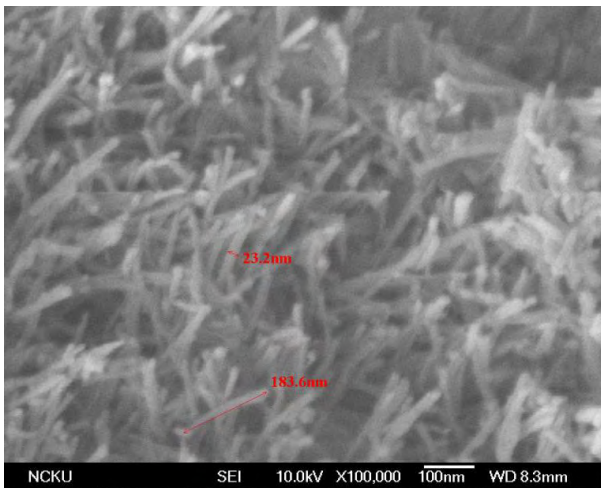
討論：有比較圖可知2:1:15具有最好的去除有機物能力，但由團片的混濁態得知磁性不佳；2:1:5的磁性雖然很好，但去除效果不明顯。因此我們選2:1:10，具有不錯的去除能力，和一定的磁性。

## 六、電子顯微鏡

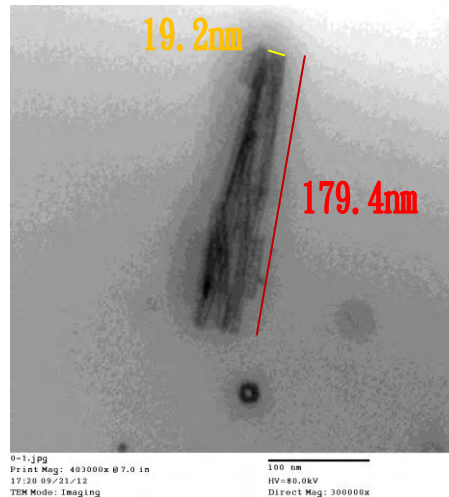
### (一) P25 和 TiO<sub>2</sub>-nanotube 的電子顯微鏡圖



(A)



(B)

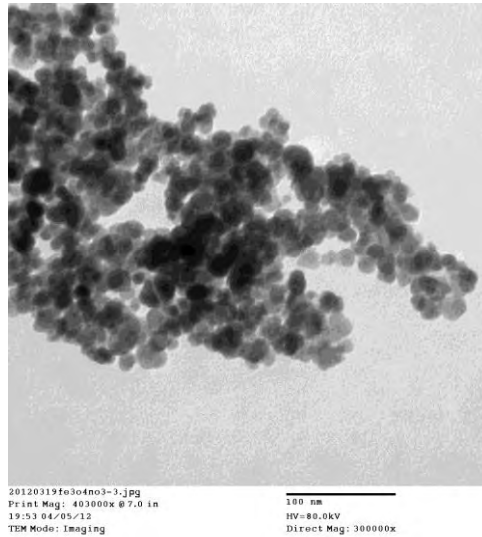


(C)

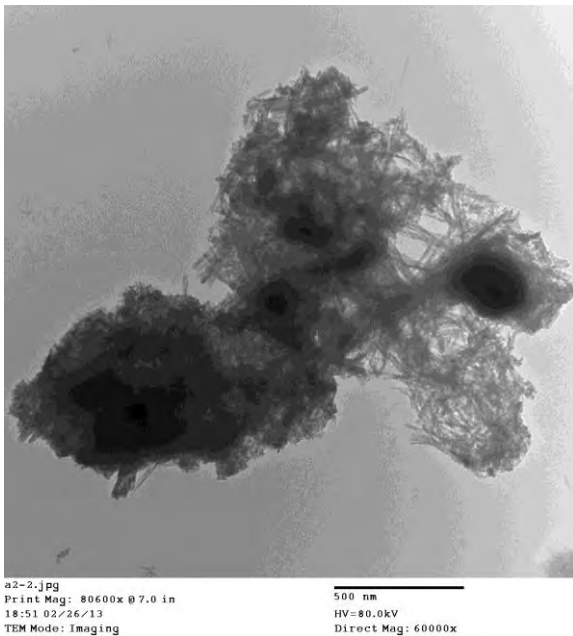
圖十四 (A) SEM 下的 P25 (10kV x50K)、(B) SEM 下的 TiO<sub>2</sub>-nanotube (15kV x100K)  
(C) TEM 下的 TiO<sub>2</sub>-nanotube

討論：我們將市售的二氧化鈦及水熱法自製的二氧化鈦奈米管進行 SEM 掃描，發現 P25 粒徑及 TiO<sub>2</sub>-nanotube 長度皆約為 200 nm；也有將二氧化鈦奈米管進行 TEM 的掃描，發現 TiO<sub>2</sub>-nanotube 長度約為 200nm，寬度為 19.6nm。

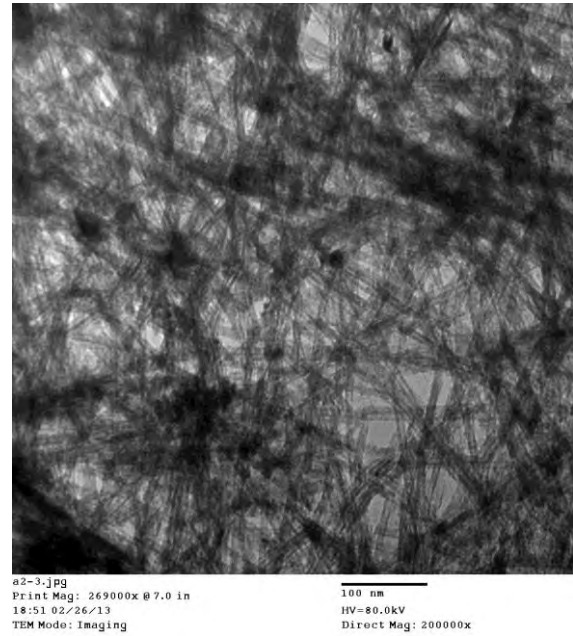
(三)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{TiO}_2$ -nanotube- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的TEM測量結果



(A)



(B)

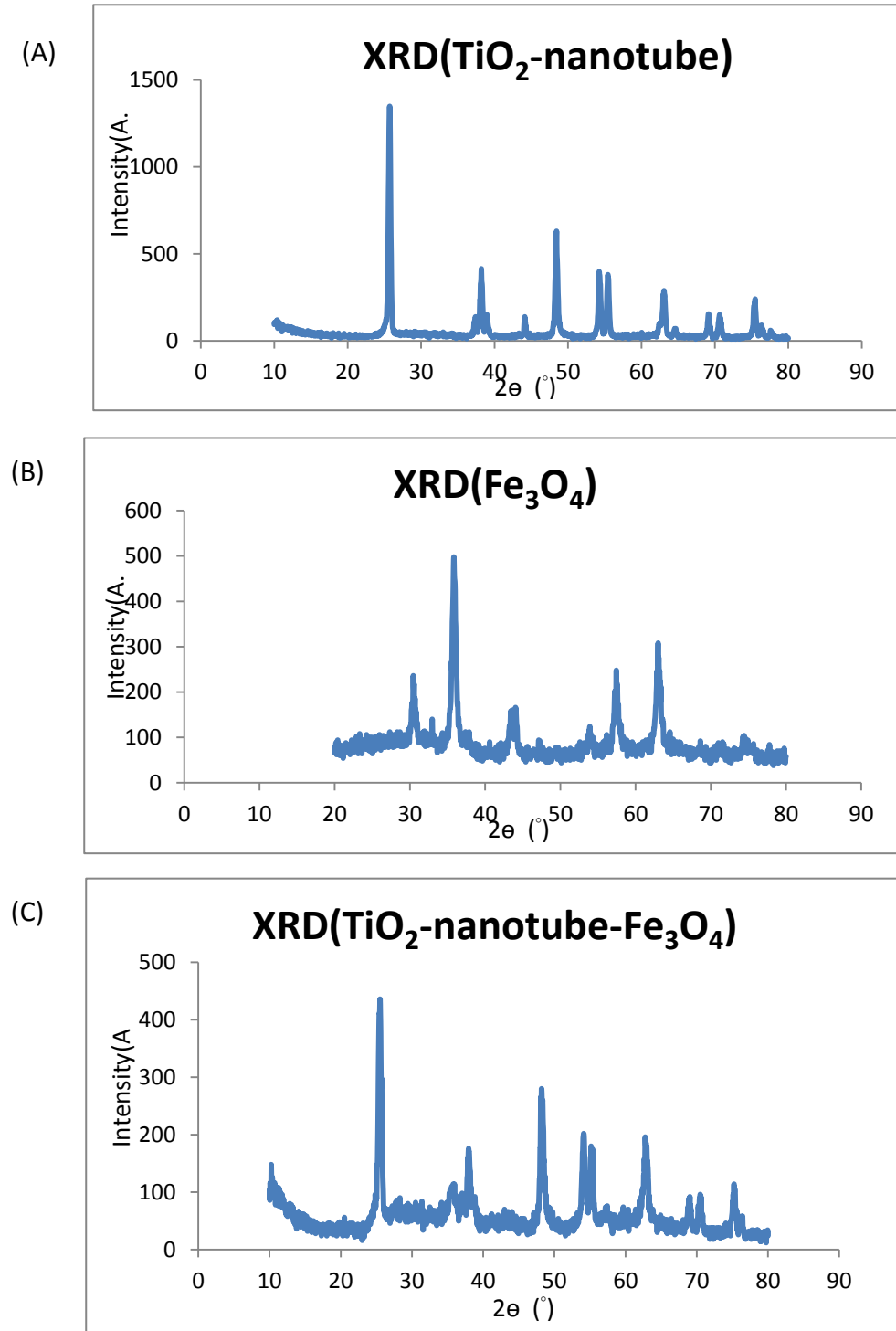


(C)

圖十五 (A) TEM 下的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、(B) TEM下的 $\text{TiO}_2$ -nanotube- $\text{Fe}_3\text{O}_4$   
(C) TEM 下的 $\text{TiO}_2$ -nanotube- $\text{Fe}_3\text{O}_4$

討論：由 TEM 可看出： $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 是被 $\text{TiO}_2$ -nanotube所包覆，使 $\text{TiO}_2$ -nanotube可以在 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 外面進行吸附、光降解反應，反應後則靠 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的磁性回收。

(一)  $\text{TiO}_2$ -nanotube、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{TiO}_2$ -nanotube- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的XRD測量結果



圖十六 (A) XRD下的 $\text{TiO}_2$ -nanotube、(B) XRD下的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$

(C) XRD下的 $\text{TiO}_2$ - nanotube- $\text{Fe}_3\text{O}_4$

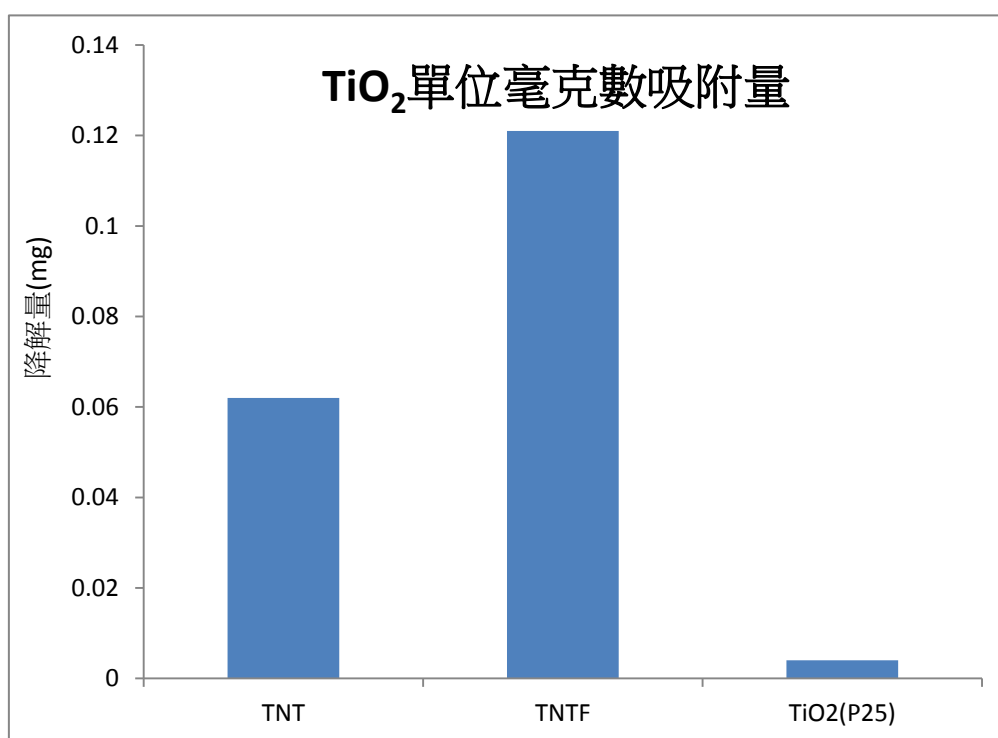
討論：我們將 $\text{TiO}_2$ -nanotube、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和 $\text{TiO}_2$ -nanotube- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 進行XRD掃描後， $\text{TiO}_2$ -nanotube和 $\text{TiO}_2$ -nanotube- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的信號峰所對應的 $2\theta$ 值不沒有太大的改變，表示兩者的晶體堆積大致相同。比較 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{TiO}_2$ -nanotube- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 我們可以發現， $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 確實有成功的摻入 $\text{TiO}_2$ -nanotube。

## 七、吸附能力比較

(一)在17ppm亞甲藍的濃度下，TiO<sub>2</sub>-nanotube(TNT)和TiO<sub>2</sub>-nanotube-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(TNTF)的吸附能力比較

表八 單位毫克數TiO<sub>2</sub>在20分鐘後吸附亞甲藍毫克數之探討

	起始濃度 (ppm)	20min 後濃 度(ppm)	TiO <sub>2</sub> 毫克數	亞甲藍 吸附量 (ppm)	試藥在 20 分鐘後,對亞 甲藍 單位毫克吸附量
TNT	17.14	9.13	9	8.01	0.062
TNTF	17.14	1.63	9	15.51	0.121
TiO <sub>2</sub> (P25)	17.14	15.2	32	1.94	0.004



圖十七 單位毫克數TiO<sub>2</sub>在20分鐘後吸附亞甲藍毫克數之比較圖

討論：由此表可知，TiO<sub>2</sub>-nanotube-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的吸附能力在20分鐘內，單位毫克吸附量是TiO<sub>2</sub>-nanotube兩倍，TiO<sub>2</sub>(P25)則比較沒有吸附效果。我們推究原因，應是Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的加入，減少TiO<sub>2</sub>-nanotube的團聚現象。

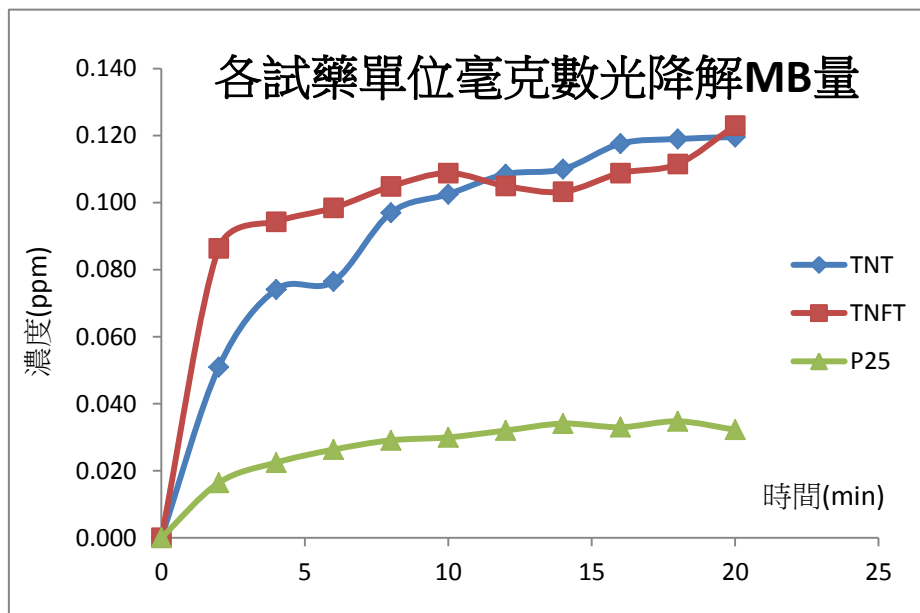
### 八、光降解 17 ppm 亞甲藍的比較

我們利用相同亞甲藍濃度(17ppm)，來比較TNT、TNFT、P25的降解情形。

(一) 各試藥每間隔2分鐘的光降解比較：

表九 不同試藥的單位毫克數的分解量

time(min)	TNT	TNFT	P25
0	0.000	0.000	0.000
2	0.051	0.086	0.016
4	0.074	0.094	0.022
6	0.076	0.098	0.026
8	0.097	0.105	0.029
10	0.103	0.109	0.030
12	0.108	0.105	0.032
14	0.110	0.103	0.034
16	0.118	0.109	0.033
18	0.119	0.112	0.035
20	0.12	0.123	0.032

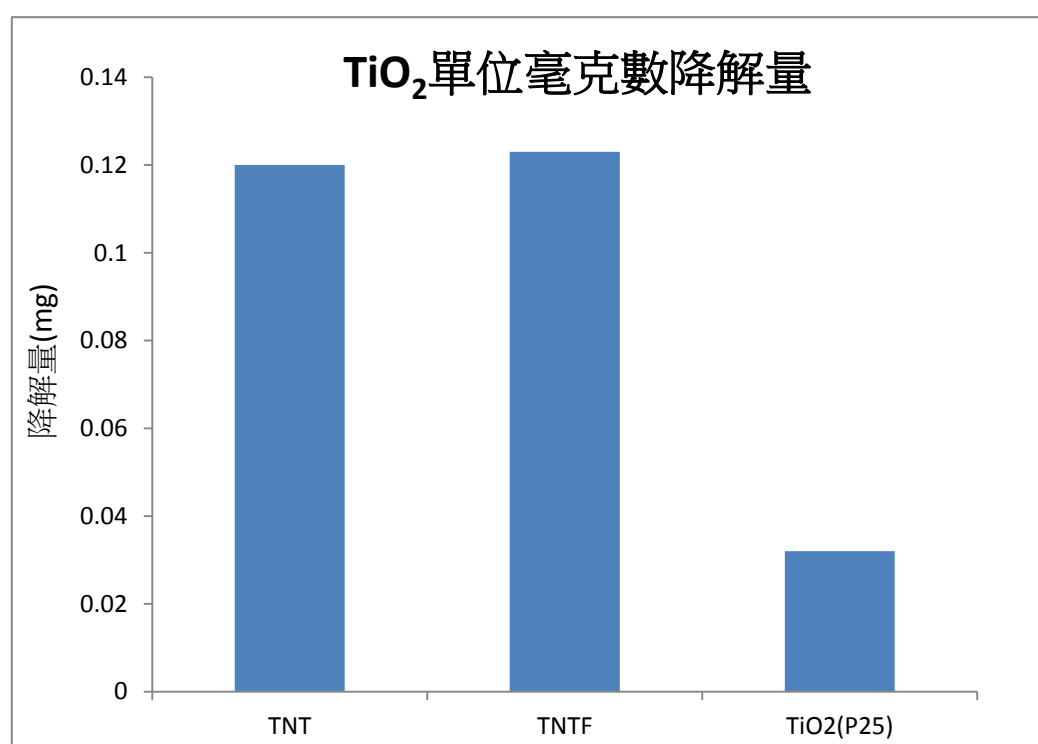


圖十八 不同試藥的單位毫克數的分解量

(二) 在相同濃度下，TiO<sub>2</sub>-nanotube(TNT)和TiO<sub>2</sub>-nanotube-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(TNTF)的光降解能力比較

表十 單位毫克數TiO<sub>2</sub>在20分鐘後平均光降解亞甲藍效益之探討

	起始濃度 (ppm)	20min 後濃度 (ppm)	TiO <sub>2</sub> 毫克數	亞甲藍降解量 (ppm)	亞甲藍單位毫克降解量(mg)
TNT	17.14	1.76	9	15.38	0.120
TNTF	17.14	1.32	9	15.82	0.123
TiO <sub>2</sub> (P25)	17.14	2.4	32	14.74	0.032



圖十九 單位毫克數 TiO<sub>2</sub> 在 20 分鐘後的光降解量

討論：由表八可知，TiO<sub>2</sub>-nanotubeFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的光降解能力比TiO<sub>2</sub>-nanotube還要高，甚至是TiO<sub>2</sub>(P25)效的4倍。我們推論：應是Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的加入，減少了TNT的團聚現象

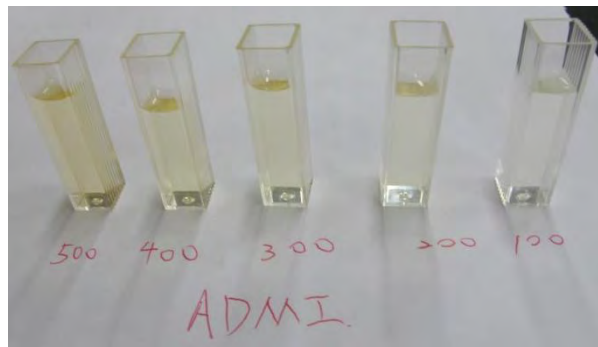
### 九、色度分析

由環檢中<sup>[12]</sup>顯示，在水污染中，色度也是檢測的其中一環。所以，我們採取環保署檢測真色色度的做法--分光光度計法，我們的複合材料需要多久的時間，才能到達環檢中色度排放標準。

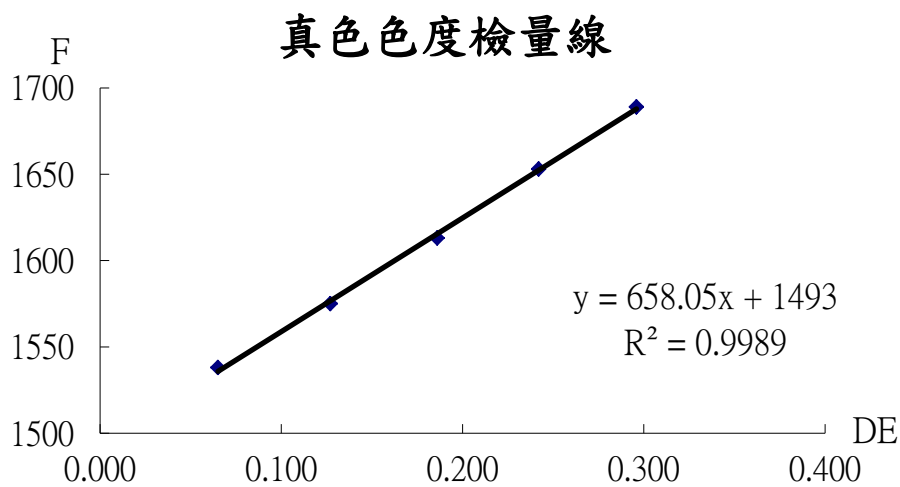
表十一 真色色度計算表

色度標準溶液	APHA	透光率			三色激值			蒙氏轉換值			D <sub>En</sub> 值	F <sub>n</sub> 值
	值	T1	T2	T3	X <sub>r</sub>	Y <sub>r</sub>	Z <sub>r</sub>	V <sub>xr</sub>	V <sub>yr</sub>	V <sub>zr</sub>		
100	98.70	97.80	93.90	95.90	97.80	111.13	9.817	9.816	9.668	0.065	1538	
200	98.50	96.90	89.30	94.87	96.90	105.69	9.776	9.781	9.479	0.127	1575	
300	98.20	96.10	85.20	93.86	96.10	100.83	9.734	9.749	9.302	0.186	1613	
400	97.60	94.80	81.00	92.58	94.80	95.86	9.682	9.697	9.114	0.242	1653	
500	98.40	94.60	77.80	92.61	94.60	92.08	9.683	9.689	8.967	0.296	1689	

T1 : 590nm    T2 : 540nm    T3 : 438nm

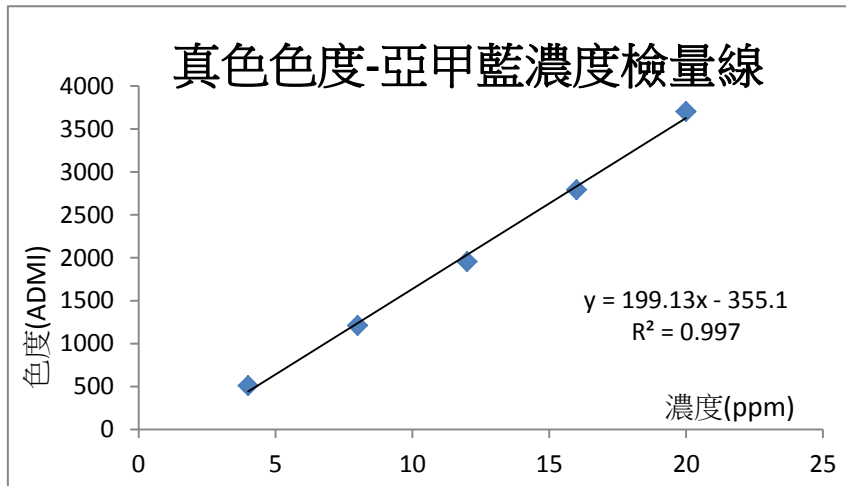


圖二十 不同色度的標準液



圖二十一 真色色度檢量線





圖二十二 真色色度對亞甲藍濃度的檢量線

表十二 每 2 分鐘後，9 mg 的 TNTF 光降解溶液後的色度

time(min) TNTF(ppm) TNTF(ADMI)

0	17.13	3056.00
2	6.07	854.19
4	5.04	649.37
6	4.53	546.96
8	3.63	367.74
10	3.12	265.33
12	3.63	367.74
14	3.89	418.95
6	3.12	265.33
18	2.73	188.52

討論：由表十可得知，我們的磁性複合材料能有效的去除色度上的問題，只要 9 mg TNTF 就能使 17 ppm 70mL 在 6 分鐘內，達到環檢的色度排放標準(550 ADMI)(見附錄)。

#### 十、產率的探討

製備  $\text{TiO}_2\text{-nanotube-Fe}_3\text{O}_4$  得到 0.9887 g，理論重量為  $\text{TiO}_2\text{-nanotube+Fe}_3\text{O}_4=1.031$  g

所以產率=實驗所得重量/理論重量=95.90%

#### 十一、回收率測試：

經過多次實驗後，回收率大約是八成，由此可知，我們材料具備良好的回收能力。

## 陸、結論

- 一、本實驗所開發的複合材料的簡易做法，不同於現在的文獻所顯示的有二：
  - (一)先將市售二氧化鈦(P25)以水熱法做成二氧化鈦奈米管做為合成材料
  - (二)直接以共沉澱法的方式，做出複合材料，水洗三次後直接烘乾，並不再做酸洗和燒結。
- 二、市售二氧化鈦(P25)和二氧化鈦奈米管的光降解能力，都會隨著溫度升高而有提高的趨勢。
- 三、二氧化鈦奈米管結合 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 之複合材料，單位毫克吸附量為0.121 mg，光降解量為0.123 mg；二氧化鈦奈米管，單位毫克吸附量為 0.062 mg，光降解量為0.120 mg 市售二氧化鈦(P25)單位毫克吸附量為0.004 mg，光降解量為0.032 mg。由此可知，我們自製的複合材料去除有機物的效能都比二氧化鈦奈米管和市售的二氧化鈦(P25)還好。
- 四、在懸浮系統中，二氧化鈦奈米管結合 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 之複合材料，結合比例以2:1:10最佳，產率為95.9%，**吸附效能是二氧化鈦奈米管的2倍**，是市售二氧化鈦(P25)的**30倍**；**光降解能力較二氧化鈦奈米管高**，甚至是市售二氧化鈦(P25)的**4倍**；效能不比二氧化鈦奈米管，且是市售二氧化鈦(P25)的**3倍**，回收率都有75%以上，由此可知我們的複合材料具有良好的去除有機物的能力，也擁有可回收性。
- 五、我們的磁性複合材料，可在6分鐘內使色度原為3056 ADMI的亞甲藍達到環檢法規的排放標準(550 ADMI)，有此可知，磁性複合材料能有效的去除污染物的色度問題。
- 六、實驗的複合材料無論在光降解、吸附、去除色度的能力都有明顯的效果，期待未來在工業污水處理上能有高度潛力與發展性。

## 柒、參考文獻

1. 蔡建成(民93)，由水熱處理二氧化鈦所合成奈米管之結構分析，成功大學博碩士論文
2. 呂嘉峻(民95)，以水熱法成長二氧化鈦奈米線之研究，成功大學博碩士論文
3. 陳婉貞(民98)，二氧化鈦擔載碳材用於甲基橙光降解之效能，成功大學博碩士論文
4. 沈佳俞(民97)，磁性二氧化鈦複合顆粒的製備和特性分析，中央大學博碩士論文
5. 莊惠如(民97)，利用水熱法合成鈦酸鹽奈米管及其性質研究，國立高雄應用科技大學化學工程與材料工程系碩士班碩士論文
6. 杜怡君(民97)，磁性基本特性及磁性材料應用，國立台灣大學化學系PPT報告
7. 陳湘婷(民97)，磁性二氧化鈦光溶解現象對光催化反應之影響，中央大學博碩士論文
8. 尹曉紅(民100)，水溶液中TiO<sub>2</sub>對4BS染料的吸附及光催化降解動力學，天津大學化工學院
9. 二氧化鈦奈米管柱對光降解甲基橙之影響(校內科展)
10. 中華民國環保法規資料中心(<http://law.epa.gov.tw/zh-tw/laws/480770486.html>)
11. 中華民國環保署(民99)，水中真色色度檢測方法—分光光度計法

## 附錄

中華民國環保署資料中心—放流水標準

	ADMI(color unit)
印染整理業	550
製革業	550
紙漿製造業	550
醱酵業(有機溶劑製造業)	550
石油化學業	550
造紙業	550
毛滌業、化工業	550
藥品製造業、農藥	550
紡織業	550
廢水代處理業	550

## 【評語】 040809

1. 本作品以共沉澱法將奈米鐵粒子( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )結合二氧化鈦奈米管(TNT)，形成奈米管奈米鐵粒子複材，用以吸附光降解並回收有機污物。
2. 複合材料的回收與再處理都有改善之空間，尤其在回收率與再處理成本等方面都可以再強化並創新。